

(11)Publication number:

06-240407

(43)Date of publication of application: 30.08.1994

(51)Int.CI.

C22C 38/00

C22C 38/12

C22C 38/28

(21)Application number: 05-048789

(71)Applicant: JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22) Date of filing:

16.02.1993

(72)Inventor: FUKAMI TAIJI

**BABA YUKIHIKO** 

# (54) CLAD STEEL WITH HIGH CORROSION RESISTANCE AND HIGH STRENGTH AND ITS PRODUCTION (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a clad steel excellent in mechanical properties as well as in corrosion resistance. CONSTITUTION: In the clad steel, a base material has a composition consisting of 0.03-0.12% C, ≤0.5% Si, 1-1.8% Mn, ≤0.06% Nb, ≤0.25% Mo, ≤0.06% V, 0.01-0.06% Al, and the balance Fe with inevitable impurities, and a cladding material has a composition consisting of ≤0.05% C, ≤0.5% Si, ≤1% Mn, 19.5-23.5% Cr, 2.5-3.5% Mo, ≤ 0.2% Al, 0.6-1.2% Ti, 1.5-3% Cu, 38-46% Ni, and the balance Fe with inevitable impurities. This clad steel is heated up to 900-1030° C, hardened, and tempered at 500-630° C. By this method, the superior corrosion resistance of the cladding material can be secured and also the strength and toughness of the base material can be improved, and the clad steel excellent in mechanical properties as well as in corrosion resistance can be obtained.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3313440

[Date of registration]

31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of

2001-23577

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

28.12.2001

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-240407

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.5

識別記号 301 A FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 38/00

38/12

38/28

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-48789

(71)出願人 000004215

株式会社日本製鋼所

(22)出顯日

平成5年(1993)2月16日

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 深見 泰司

北海道室蘭市茶津町 4番地 株式会社日本

製鋼所内

(72)発明者 馬場 幸彦

北海道室蘭市茶津町 4 番地 株式会社日本

製鋼所内

(74)代理人 弁理士 横井 幸喜

# (54)【発明の名称】 高耐食性高強度クラッド鋼およびその製造方法

### (57)【要約】

【目的】 耐食性、機械的性質ともに優れたクラッド 鋼を提供する。

母材組成が、C:0.03~0.12%、 【構成】 Si: 0. 5%以下、Mn: 1~1. 8%、Nb: 0. 0 6%以下、Mo: 0. 25%以下、V: 0. 06%以 下、A1:0.01~0.06%を含有し、残部がFeお よび不可避不純物からなり、合せ材組成が、C:0.0 5%以下、Si: 0. 5%以下、Mn: 1%以下、Cr: 19.  $5 \sim 23$ . 5%,  $M_0: 2$ .  $5 \sim 3$ . 5%, A1:0. 2%以下、Ti: 0. 6~1. 2%、Cu: 1. 5~ 3%、Ni: 38~46%を含有し、残部がFeおよび不 可避不純物からなるクラッド鋼。このクラッド鋼を90 0~1030℃に加熱後焼入し、500~630℃の焼 戻しを行う。

【効果】 合せ材の優れた耐食性が確保された上で、 母材の強度、靱性を向上させることができ、優れた耐食 性と機械的性質とを兼ね備えたクラッド鋼が得られる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材組成が、重量%で、C:0.03~ 0. 12%、Si: 0. 5%以下、Mn:1~1. 8 %、Nb:0.06%以下、Mo:0.25%以下、 V: 0. 06%以下、A1: 0. 01~0. 06%を含 有し、残部がFeおよび不可避不純物からなり、合せ材 組成が、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、M n:1%以下、Cr:19.5~23.5%、Mo: 2. 5~3. 5%、A1:0. 2%以下、Ti:0.6 ~1. 2%, Cu : 1. 5~3%, Ni : 38~46% を含有し、残部がFe および不可避不純物からなる高耐 食性高強度クラッド鋼

【請求項2】 請求項1記載のクラッド鋼を900~1 030℃に加熱した後、焼入し、その後、500~63 0℃の焼戻しを行うことを特徴とする高耐食性高強度ク ラッド鋼の製造方法

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】この発明は、高い耐食性と強度が 要求される用途に使用される高耐食性高強度クラッド鋼 20 およびその製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、石油関連設備や化学工業用プラン ト器機などに使用される材料は、特に高い耐食性が要求 されるため、C-Mn 鋼やC-Mn-Si 鋼などの溶接 構造用鋼(母材)に、耐食性が非常に優れたJIS G 4901 NCF825 Fe 基合金(合せ材)をクラッ ドレたクラッド鋼が使用されている。上記したクラッド 鋼では、耐食性を確保するために合せ材に対して、高温 での溶体化処理が必要であり、圧延後にクラッド鋼全体 30 を高温に加熱して焼準し処理を行っている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、例えば近年の 石油・天然ガス事業では、産出物のサワー化等により腐 食性が増す傾向にあり、耐食性の高い合せ材を使用した クラッド鋼の適用が求められているが、その中でも特に 寒冷地のラインパイプ用材として前述の母材及び製法に よって製造されたクラッド鋼を使用するには、それに要 求される強度、靱性が非常に高いレベルにあることか ら、溶接性を含めたそれら全てを満足することは困難で 40 ある。すなわち、母材の高強度化を行うと溶接性及び靱 性が低下し、高靱性化を行うと引張強度の低下などが起 こる。溶接性と強度、靱性を同時に確保し得る方法とし て制御圧延制御冷却法(TMCPプロセス)があるが、 この方法により製造されたクラッド鋼ではその製法上の 理由から熱間加工を行うことが難しく、したがって例え ばラインパイプ部材のうち、特にエルボ管、ティー字 管、ベンド管といった強加工を伴う部材を製造すること は困難である。また、TMCP管の溶接部は、熱影響部

といった問題を起こす可能性があった。この発明は、上 記事情を背景としてなされたものであり、合せ材の耐食 性を十分に得るとともに、母材の強度低下を防止して、 耐食性および強度、靱性に優れ、熱間加工等の再加熱を 要する部材の製造にも適したクラッド鋼およびその製造 方法を提供することを目的とする。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた め、本願発明の高耐食性高強度クラッド鋼は、母材組成 が、重量%で、C:0.03~0.12%、Si:0. 5%以下、Mn : 1~1. 8%、Nb : 0. 06%以 下、Mo: 0.25%以下、V: 0.06%以下、A1 : 0. 01~0. 06%を含有し、残部がFe および 不可避不純物からなり、合せ材組成が、C:0.05% 以下、Si: 0.5%以下、Mn:1%以下、Cr:1 9.  $5\sim23$ . 5%, Mo: 2.  $5\sim3$ . 5%, A1: 0. 2%以下、Ti: 0. 6~1. 2%、Cu: 1. 5 ~3%、Ni :38~46%を含有し、残部がFe およ び不可避不純物からなる。

【0005】本願発明のクラッド鋼の製造方法は、上記 母材とJIS G4901 NCF825として規定され た上記合せ材とを組み合わせて接合した後、これを90 0~1030℃に加熱した後、焼入し、その後、500 ~630℃の焼戻しを行うことを特徴とする。なお、母 材の組成には、上記元素の他にもP、S、Ni、Cr、C u などの不純物が含まれるが、これら不純物は、製鋼上 不可避的に含有されるものであり、極力低減するのが望 ましい。

#### [0006]

【作用】すなわち、本願発明のクラッド鋼によれば、合 せ材の溶体化処理温度に合わせてクラッド鋼を加熱して も、母材では結晶粒の粗大化による軟化などは生じな い。そして、この温度は、母材の焼入れ可能温度にも相 当しており、加熱後急冷することにより、母材が焼入れ されて強度が向上する。さらに、このクラッド鋼を、母 材に合わせて焼戻しすることにより、合せ材の鋭敏化温 度域を外れた温度で焼戻しを行うことができ、合せ材の 耐食性を損なうことなく母材の靱性を向上させることが できる。

【0007】さらに、第2の発明の製造方法によれば、 設定温度範囲で加熱することにより、合せ材は良好に溶 体化処理され、優れた耐食性が発揮される。一方、母材 では、結晶粒の粗大化が生ずることなく、微細なオース テナイト組織となる。これを急冷(例えば水冷以上の冷 却速度) することにより、母材はフェライト+ベイナイ ト又はベイナイト+マルテンサイトの混合組織となり、 高い強度が得られる。さらに、焼戻しにおける設定温度 範囲は、合せ材の鋭敏化温度域(650~760℃)を 外れており、合せ材の耐食性を損なうことなく焼戻しを が軟化し易く、溶接部近傍の強度が要求を満足できない 50 行うことができる。以下に、本願発明における母材およ

び合せ材の成分限定理由を述べる。

#### 【0008】 (母材)

#### $C: 0. 03 \sim 0. 12\%$

Cは、必要な引張強さを確保するために添加する。その 含有量が0.03%未満では、必要な強度が確保でき ず、また、0.12%を超えると、溶接性および靱性を 害するので、上記範囲内とした。

#### Si:0.5%以下

Si は脱酸剤として添加されるが、0.5%を越えて含有すると、靱性の低下が著しいため上限を定めた。

#### $[0009] Mn : 1 \sim 1.8\%$

Mn は、Cr に代わり引張強さを向上させ、溶接性を確保するという観点から1%以上含有させる必要がある。ただし、1.8%を超えると靱性を害するので上記範囲内とした。

#### Nb: 0.06%以下

Nb は焼戻し後の軟化の抑制とオーステナイト化状態での結晶粒の微細化による靱性の向上を目的に添加する。 但し、0.06%を越えて含有させると、溶接熱影響部の脆化を招くので0.06%を上限とした。

#### 【0010】<u>Mo:0.25%以下</u>

Mo は、本発明鋼において焼入れ性を向上させ、組織のベイナイト化あるいはマルテンサイト化に有効に作用し、強度を向上させる。ただし、その含有量が 0.25%を越えると、靱性の低下を招き、また溶接性を損なうことから上限を 0.25%に定めた。

#### V:0.06%以下

Vは、焼戻し後の所望耐力の維持向上を目的に添加する。但し、0.06%を超えて含有させると、衝撃値を低下させるので、上限を0.06%に定めた。

# [0011] A1 : 0. 01~0. 06%

A1 は通常脱酸剤として添加され、一部は鋼中にA1Nとして析出し、オーステナイト結晶粒を細粒化する作用があるが、細粒化に十分な効果を得るためには0.01%以上含有させる必要がある。一方、0.06%を超えると熱間加工性を害するので、上限を0.06%に定めた。

(合せ材)合せ材は、JIS G4901に、NCF825として規定されている公知のFe基合金であるので、成分限定の理由は省略する。

【0012】次に、本願発明の製造方法で、焼入の加熱 温度等を限定した理由を以下に述べる。

## 焼入加熱温度:900~1030℃

加熱温度は合せ材の析出物が十分に固溶される温度域であり、また、母材の焼入可能温度に相当するものであり、これらの作用を得るための下限として900℃を採用した。一方、上限の1030℃を越えると、母材の結

晶粒が粗大化して衝撃値が低下するため上記範囲とした。

#### 焼入冷却速度

加熱後の冷却は、要求される機械的性質や材料の質量などにより適宜選定する。通常は、水冷で行われる。その後は、靱性の向上を目的として焼戻しを行う。

## 【0013】焼戻し温度:500~630℃

焼戻し温度は、母材の靱性の回復のための下限として500℃を採用した。一方、合わ材の耐食性を損なわないための上限の温度として630℃を採用した。この温度範囲は、合せ材の鋭敏化温度域を外れており、合せ材の優れた耐食性が損なわれることはない。

#### [0014]

【実施例】以下に、本発明の実施例を、従来材法及び従来法と比較して説明する。表1に示す組成を有する母材用の供試鋼(本発明の母材及び比較材)50kgを高周波真空溶解炉を用いて溶解した。さらに、合せ材として、表2の組成を有するNCF825Fe基合金を用意し、前記母材とこの合せ材とを重ね合わせ、1170℃に均熱後、熱間圧延を行い、25mm厚(合せ材2.5mm+母材22.5mm)のクラッド鋼供試材に圧延した。なお、表中の供試材No.は、使用母材No.と一致している。

【0015】次いで、各クラッド鋼供試材を、940℃に加熱して溶体化処理を行った後、No. 1, 2, 3について水焼入れし、その後、600℃×1時間の焼戻しを行った。また、No. 4, 5は、940℃に加熱した後、空中放冷(焼準し)した。得られた各供試材について、合せ材について腐食試験、母材について機械的性質を評価する試験を行い、その結果を表3に示した。 なお、衝撃性質は、2mmVノッチを用いたシャルピー衝撃試験で評価し、衝撃吸収エネルギーは、-30℃における値で示した。特に寒冷地のラインパイプ等の低温用途に用いる場合は、シャルピー衝撃試験で得られたFATTが-90℃以下であることが一つの目安となっているので、ここではFATTで評価することとした。

【0016】表3から明らかなように、発明材を用い発明法の熱処理を施したものは、優れた耐食性を有するとともに、高い引張強度と靱性が得られる。これに対し、発明法であるが、比較材を用いたNo.3は、合せ材の耐食性と母材の引張強度は良好であるものの、強度確保のためにC量が高いことから、靱性が劣っている。また、比較法によって熱処理を行ったNo.4,5は、耐食性は良好であるものの引張性質と靱性が劣っている。

[0017]

#### 【表 1】

r								···	
m ++			化	学 成	分 (重量	.96)	備考		
母 材	С	Si	Mn	Мо	V	Nb	Αĵ	Fe	
1	0.07	0.27	1.38	0.08	0.03	0.02	0.022	残	
2	0.05	0.28	1.49	0.12	0.03	0.02	0.020	残	発明材
3	0.16	0.30	1.41				0.001	75 <del>12</del>	11/44-11

[0018]

					【表	£2]			
		4	计世权	化学	成分	(重量9	6)		
С	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo .	Aj	Τi	Fc
0.027	0.13	0.41	40.94	22.19	1.86	3.08	0.06	0.68	30.58

【0019】 【表3】

()

7

* 母然安國地名
(mm/year) Q2%耐力 (MPa)
0.198, 0.202 4 7 0
0.201, 0.201 4 7 2
0.208, 0.202 4 3 0
0.203, 0.199 3.6.2
0.210, 0.203 381

条明林 2

発明法

発明材 】

試験材

No.

比較材 3

発明材2

尧明村 1

比較法

\* 柱界腐蝕試験;50%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>Boil、120hr (JIS G4901 NCF825 単体材の耐食性;0.19~0.22mm/year) [0020]

【発明の効果】以上説明したように、本願発明の高耐食 性高強度クラッド鋼によれば、母材組成が、重量%で、 C: 0. 03~0. 12%、Si: 0. 5%以下、Mn :1~1.8%、Nb:0.06%以下、Mo:0. 25%以下、V:0.06%以下、A1:0.01~ 0. 06%を含有し、残部がFe および不可避不純物か らなり、合せ材組成が、C: 0. 05%以下、Si: 0. 5%以下、Mn:1%以下、Cr:19.5~2 3.5%、Mo:2.5~3.5%、A1:0.2%以 下、Ti:0.6~1.2%、Cu:1.5~3%、N i :38~46%を含有し、残部がFe および不可避不 純物からなり、また、その製造方法は、上記クラッド鋼 を900~1030℃に加熱した後、焼入し、その後、 500~630℃の焼戻しを行うので、得られたクラッ ド鋼は、合せ材の優れた耐食性が十分に発揮され、さら に、母材の結晶粒の粗大化が阻止されて高い強度と優れ た靱性が得られる効果がある。

8

20

30

40